

PAT-NO: JP02003270802A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003270802 A  
TITLE: RESIST RESIDUE STRIPPER COMPOSITION  
PUBN-DATE: September 25, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUZUKI, TOMOKO	N/A
HIRAGA, TOSHITAKA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
EKC TECHNOLOGY KK	N/A

APPL-NO: JP2002070158

APPL-DATE: March 14, 2002.

*1020*  
*1024*

INT-CL (IPC): G03F007/42, H01L021/027 , H01L021/304

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a **stripper composition having such strong stripping power as to strip tough resist residue at a low temperature in a short time, such strong stripping power as to strip tough resist residue at a low temperature in a short time against various wiring materials, insulating films, etc., and an excellent property of preventing corrosion of various wiring materials, insulating films, etc.**

SOLUTION: The resist residue stripper composition is characterized in that it contains (a) the **salt of a metal-free base and hydrofluoric acid**, (b) a water-soluble organic solvent, (c) sugar alcohol, (d) water and, optionally, (e) hydrofluoric acid and has a hydrogen ion concentration (pH) of

>8.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) the salt of the base and hydrofluoric acid which do not contain a metal, (b) water solubility organic solvent, (c) sugar-alcohol, and (d) water -- containing -- and a hydrogen-ion density (pH) -- 8 super-\*\*\*\*\* -- the remover constituent for resist residue characterized by things.

[Claim 2] (a) the salt of the base and hydrofluoric acid which do not contain a metal, (b) water solubility organic solvent, (c) sugar-alcohol, and (d) water -- further -- the (e) hydrofluoric acid -- containing -- and a hydrogen-ion density (pH) -- 8 super-\*\*\*\*\* -- the remover constituent for resist residue characterized by things.

[Claim 3] (a) The remover constituent for resist residue according to claim 1 with which a component is characterized by 50 % of the weight - 98 % of the weight and the (c) component being [ 0.01 % of the weight - 10 % of the weight and the remainder ] the (d) components for the (b) component 0.001 % of the weight to 1% of the weight.

[Claim 4] (a) The remover constituent for resist residue according to claim 2 with which a component is characterized by 0.01 % of the weight - 10 % of the weight and the (e) component being [ the (b) component / 0.001 - 1 % of the weight and the remainder ] the (d) components for 50 % of the weight - 98 % of the weight and the (c) component 0.001 % of the weight to 1% of the weight.

[Claim 5] (a) The remover constituent for resist residue according to claim 1 to 4 with which a component is characterized by being ammonium fluoride.

[Claim 6] (c) The remover constituent for resist residue according to claim 1 to 5 with which a component is characterized by being xylitol.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the remover constituent for resist residue, this invention is used it is still more detailed and suitable for the semiconductor device manufacture in semiconductor devices, such as IC and LSI, and a liquid crystal display, and resist residue can be exfoliated in low temperature and a short time, and it relates to the remover constituent for resist residue with easy handling with high safety.

[0002]

[Description of the Prior Art] Semiconductor devices, such as IC and LSI, and the semiconductor device in a liquid crystal display form the insulator layer of conductive metals, such as aluminum and an aluminium alloy, or SiO<sub>2</sub> grade on a silicon substrate or a glass substrate, after they apply a photoresist to homogeneity further, they form a resist pattern according to a HOTORISO process, after they carry out dry etching of an aforementioned conductive metal and an aforementioned insulator layer by using this pattern as a mask, remove an unnecessary resist and form a detailed circuit.

[0003] After overly coming to require detailed-ization and performing advanced dry etching in connection with high integration of an integrated circuit, and densification in recent years, plasma ashing removes an unnecessary resist. Resist residue remains in the side-attachment-wall section of a pattern, a base part, etc. by processing of such dry etching and ashing. If this resist residue does not exfoliate and is not removed completely, problems, such as causing a yield fall, will be generated.

[0004] As a conventional technique for exfoliating and removing the above-mentioned resist residue, the remover (JP,7-201794,A, JP,8-202052,A, JP,11-271985,A) which used the fluorine system compound as the base, a hydroxylamine content amine system remover (U.S. Pat. No. 5334332 number), the remover (JP,7-247498,A) which uses the 4th class ammonium compound as the base are mentioned. However, in these removers, various faults, like there is corrosive to various kinds of wiring materials and an insulator layer low [ the exfoliation force of resist residue ] are accepted.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] On the other hand, the remover constituent which contains the salt of a hydrofluoric acid and the base which does not contain a metal, a water-soluble organic solvent, water, and at least one sort of anticorrosives chosen as a list from an aromatic series hydroxy compound, acetylene alcohol, a carboxyl group content organic compound and its anhydride, a triazole compound, and a saccharide, and has pH in the range of 5-8 is indicated by JP,9-197681,A as a remover for resist residue which has the corrosion prevention effectiveness, such as a metal thin film on a substrate, and a peripheral device. However, although the corrosion prevention effectiveness was accepted to some extent, the exfoliation force of resist residue was very low, and the remover constituent concerned had the problem inadequate according to the remover constituent concerned, that it cannot be used for an overly detailed pattern, as a remover constituent for resist residue which exists in addition and has the corrosion prevention effectiveness.

[0006] For this reason, it can overly respond to detailed-ization, i.e., the exfoliation force of resist

residue is high and the highly efficient remover which does not corrode various wiring materials, an insulator layer, etc. is called for.

[0007] This invention is made in view of the above-mentioned situation, and it overly aims at offering the remover constituent which has the powerful exfoliation force in which firm resist residue like a resist deterioration layer can be exfoliated in low temperature and a short time, and the anti-corrosiveness which was excellent to various wiring materials, an insulator layer, etc. to the substrate which performed dry etching of a severe condition, and ashing more in a detailed patternizing process.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated examination wholeheartedly in order that this invention person etc. might solve the problem which the corrosion of a wiring material, an insulator layer, etc. generates, if it was going to exfoliate resist residue firm in the conventional remover, especially the remover containing a hydrofluoric acid, The remover constituent which has the salt of the base and hydrofluoric acid which do not contain a metal, a water-soluble organic solvent, and water, Or by making the salt of the base and hydrofluoric acid which do not contain a metal, a water-soluble organic solvent, and the remover constituent that has a hydrofluoric acid in a water pan contain sugar-alcohol as corrosion prevention material, and 8 super-\*\*(ing) pH of a remover constituent It came to complete header this invention for solving the above-mentioned technical problem.

[0009] namely, the salt of the base and hydrofluoric acid which do not contain the (a) metal in the 1st mode of this invention, (b) water solubility organic solvent, (c) sugar-alcohol, and (d) water -- containing -- and a hydrogen-ion density (pH) -- 8 super-\*\*\*\*\* -- the exfoliation constituent for resist residue characterized by things is offered.

[0010] This invention sets like the 1st voice and it is desirable that 50 % of the weight - 98 % of the weight and the (c) component are [ the (a) component / 0.01 % of the weight - 10 % of the weight and the remainder ] the (d) components for 0.001 % of the weight - 1 % of the weight and the (b) component.

[0011] moreover, the salt of the base and hydrofluoric acid which do not contain the (a) metal in the 2nd mode of this invention, (b) water solubility organic solvent, (c) sugar-alcohol, and (d) water -- further -- the (e) hydrofluoric acid -- containing -- and a hydrogen-ion density (pH) -- 8 super-\*\*\*\*\* -- the remover constituent for resist residue characterized by things is offered.

[0012] This invention sets like the 2nd voice and it is desirable that 0.01 % of the weight - 10 % of the weight and the (e) component are [ the (a) component / 0.001 % of the weight - 1 % of the weight and the (b) component / 0.001 % of the weight - 1 % of the weight and the remainder ] the (d) components for 50 % of the weight - 98 % of the weight and the (c) component.

[0013] Moreover, it sets like the 2nd voice and it is desirable the 1st mode of this invention and that the (a) component is ammonium fluoride. Moreover, it sets like the 2nd voice and it is desirable the 1st mode of this invention and that the (c) component is xylitol.

[0014] [Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in full detail.

[0015] The (a) component used for the 1st mode of this invention and the remover constituent for resist residue which takes like the 2nd voice is the salt of a hydrofluoric acid and the base which does not contain a metal. As a base which does not contain the 1st mode of this invention, and the metal which sets like the 2nd voice and is used as a (a) component, organic amines, such as fatty amine of the 1st class, the 2nd class, or the 3rd class, an alicyclic amine, and heterocyclic amine, ammonia, a low-grade alkyl quarternary-ammonium-salt radical, etc. are used preferably.

[0016] As the 1st class fatty amine, monomethylamine, ethylamine, propylamine, a butylamine, monoethanolamine, monoisopropanolamine, 2-(2-aminoethyl amino) ethanol, etc. are mentioned. As the 2nd class fatty amine, dimethylamine, diethylamine, a dipropyl amine, dibutyl amine, diethanolamine, N-methylethanol amine, N-ethyl ethanolamine, etc. are mentioned. As the 3rd class fatty amine, a trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, tributylamine, triethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, N,N-diethylethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-ethyl diethanolamine, etc. are mentioned.

[0017] As an alicyclic amine, a KISHIRU amine etc. is mentioned to cyclohexylamine and

## JISHIKURO.

[0018] As heterocyclic amine, a pyrrole, a pyrrolidine, a pyridine, a morpholine, pyrazine, a piperidine, oxazole, a thiazole, etc. are mentioned.

[0019] As a low-grade alkyl quarternary-ammonium-salt radical, tetramethylammonium hydroxide, trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide, etc. are mentioned.

[0020] In the 1st mode of this invention, and the (a) component of a remover constituent which takes like the 2nd voice, as a base which does not contain a metal, it is desirable to use ammonia, monoethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, etc. from the reasons of versatility, simple nature, etc., and it is still more desirable to use ammonia.

[0021] As a salt of the 1st mode of this invention, and the base and hydrofluoric acid which set like the 2nd voice and do not contain an above-mentioned metal, the water solution containing commercial ammonium fluoride or ammonium fluoride can use it preferably especially.

[0022] It sets like the 2nd voice, and it is desirable the 1st mode of this invention and that it is 0.001 % of the weight - 1 % of the weight, and, as for the content of the above-mentioned (a) component, it is still more desirable that it is 0.005 % of the weight - 0.5 % of the weight. (a) When the exfoliation force of the resist residue of a remover constituent has the weak content of a component at less than 0.001 % of the weight and it exceeds 1 % of the weight, there is an inclination for corrosive to become strong to a wiring material or an insulator layer.

[0023] The remover constituent for resists which takes like the 2nd voice as for this invention contains a hydrofluoric acid as a (e) component. This invention sets like the 2nd voice, it is desirable that it is 0.001 % of the weight - 1 % of the weight, and, as for the content of the hydrofluoric acid which is the (e) component, it is still more desirable that it is 0.005 % of the weight - 0.5 % of the weight. (e) When the exfoliation force of the resist residue of a remover constituent has the weak content of a component at less than 0.001 % of the weight and it exceeds 1 % of the weight, there is an inclination for corrosive to become strong to a wiring material.

[0024] Moreover, in the remover constituent for resist residue which takes like the 2nd voice as for this invention, the acid ammonium fluoride which is the mixture of the ammonium fluoride in the (above-mentioned a) component and the hydrofluoric acid which is the (e) component is used especially preferably.

[0025] As the 1st mode of this invention, and a (b) component of the water-soluble organic solvent which sets like and is used the 2nd voice For example, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N and N-diethyl formamide, N, and N-diethyl acetamide, N-methyl formamide, Amides, such as N-methyl acetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, Pyrrolidones, such as an N-ethyl-2-pyrrolidone and an N-hydroxyethyl-2-pyrrolidone Imidazolidinone, such as 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, 1, and 3-diethyl-imidazolidinone Alkylurea, such as tetramethylurea and a tetraethyl urea, ethylene glycol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate, A diethylene glycol, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monopropyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, Dipropylene glycol monomethyl ether, the dipropylene glycol monoethyl ether, The dipropylene glycol monopropyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, Diethylene-glycol wood ether, diethylene-glycol diethylether, The diethylene-glycol dipropyl ether, diethylene-glycol dibutyl ether, Polyhydric alcohol and its derivatives, such as triethylene glycol wood ether, Sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide and diethyl sulfoxide Lactone, such as gamma-butyrolactone and sigma-valerolactone, methyl lactate, Water-soluble organic solvents, such as OKIZAZORIJINON, such as hydroxy acid derivatives, such as ethyl lactate, lactic-acid propyl, and butyl lactate, 3-methyl-2-OKIZAZORIJINON, and 3-ethyl-2-OKIZAZORIJINON, are mentioned. Even when the water-soluble above-mentioned organic solvent is independent, it is desirable to be able to use it, even if it combines two or more kinds, and to use two or more kinds of water-soluble organic solvents for improvement in

detachability of resist residue.

[0026] It sets like the 2nd voice, as for the content of the above-mentioned (b) component, it is desirable the 1st mode of this invention and that it is 50 % of the weight - 98 % of the weight, and it is still more desirable that it is 60 % of the weight - 95 % of the weight. The detachability which was superior to that of resist residue in above-mentioned it being within the limits can be acquired.

[0027] In the 1st mode of this invention, and the remover constituent for resist residue which takes like the 2nd voice, sugar-alcohol is used as a (c) component. The sugar-alcohol used for this invention can obtain the outstanding anti-corrosiveness, without reducing the detachability of resist residue. As such sugar-alcohol, a threitol, an erythritol, ribitol, xylitol, Tari Thor, iditol, and dulcitol are mentioned, for example. Since it excels in anti-corrosiveness as a (c) component in this invention, it is still more desirable to use xylitol.

[0028] It sets like the 2nd voice, and it is desirable the 1st mode of this invention and that it is 0.01 % of the weight - 10 % of the weight, and, as for the content of the above-mentioned (c) component, it is still more desirable that it is 0.05 % of the weight - 5 % of the weight. If [ above-mentioned ] it is within the limits, the more excellent anti-corrosiveness can be obtained without reducing the detachability of resist residue.

[0029] the 1st mode of this invention -- and it sets like the 2nd voice and water is included as a (d) component. This invention sets like the 1st voice and it is desirable that the remainders other than the (a) component, the (b) component, and the (c) component are water. Moreover, this invention sets like the 2nd voice and it is desirable that the remainders other than the (a) component, the (b) component (c) component, and the (e) component are water.

[0030] the 1st mode of this invention, and the hydrogen ion concentration (pH) of the remover constituent for resist residue which takes like the 2nd voice -- those with 8 super-\*\* -- it is 8.5-10 preferably. If pH becomes eight or less, since the detachability of resist residue falls, it is not desirable.

[0031] In addition, adjustment of pH is adjusted by pH regulators, such as organic acids, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid, a nitric acid, a hydrochloric acid, and a phosphoric acid, an acetic acid, a propionic acid, oxalic acid, and a citric acid, ammonia, an organic amine, and a low-grade alkyl-ammonium-salt radical, and the addition is suitably determined by the presentation of a remover constituent.

[0032] Moreover, in the remover constituent for resist residue concerning this invention, in order to raise the wettability of a remover constituent etc. and to raise detachability further, even if it adds a surface active agent, it cannot interfere at all, and which surface active agent of a cation system, the Nonion system, an anion system, and a fluorine system can be used.

[0033] There is no service temperature of the remover constituent for resist residue concerning this invention, for example, especially a limit can be used for it in ordinary temperature. Moreover, exfoliation time amount and exfoliation temperature take into consideration the condition of resist residue, the ingredient used, and are determined suitably.

[0034] As ingredients, such as wiring on the substrate ingredient with which the remover constituent for resist residue concerning this invention is used, and a substrate, and an insulator layer Silicon, polish recon, silicon oxide, a silicon nitride, aluminum, Aluminium alloys, such as aluminum/copper, and aluminum / silicon / copper, LCD ingredients, such as compound semiconductor ingredients, such as semiconductor materials, such as titanium alloys, such as titanium, titanium nitride, titanium / tungsten, a tungsten, a tantalum, and copper, a gallium/arsenic, a gallium/Lynn, and an indium/Lynn, and also a-silicon, and low-temperature polish recon, are mentioned.

[0035] With the remover constituent for resist residue concerning this invention, after processing a substrate, rinse processing can be performed using the mixture of a water-soluble organic solvent or a water-soluble organic solvent, and ultrapure water, or rinse processing may be performed only with ultrapure water.

[0036]

[Example] Next, an example explains this invention concretely. However, this invention is not restricted by these examples.

[0037] The sample substrate which is aluminum alloy circuit element shown in production drawing 1 of a sample was produced. First, about 500nm silicon oxide 2 was formed by thermal oxidation to silicon substrate top 1. Then, about 100nm titanium nitride 5 was formed by the magnetron sputtering method as a barrier metal as a barrier metal about 20nm titanium nitride (TiN) 3, about 500nm aluminum alloy (aluminum/Cu) wiring 4, and also on it. Then, the resist was applied by the spin coater, the resist pattern was formed by exposure and development, this resist pattern was used as the mask, and dry etching was performed on condition that the following. dry etching conditions --  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2=100/150\text{sccm}$ , 1Pa, 400mA of microwave, and RF110W -- it carried out by over etching +40% just. Subsequently, oxygen plasma ashing was performed for a remained part of a resist pattern at 250 degrees C using the monotonous-in parallel mold RIE system. As shown in the substrate after ashing at drawing 1, the resist residue 6 remained on the side attachment wall of a pattern, or the upper part TiN.

[0038] According to the following table 1, examples 1-6 and the examples 1-5 of a comparison were adjusted as a remover constituent for resist residue. however, the inside of Table 1 and DGME -- the diethylene-glycol monomethyl ether -- DGBE -- the diethylene-glycol monobutyl ether -- DPGME -- dipropylene glycol monomethyl ether -- in DMAC, DMF shows dimethylformamide and NMP shows a N-methyl-2-pyrrolidone for dimethylacetamide. In addition, a unit is weight % among Table 1. In addition, 0.5 % of the weight of acidity ammonium fluorides in Table 1 contains 0.17 % of the weight of hydrofluoric acids for ammonium fluoride 0.33% of the weight.

[0039]

[Table 1]

	実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
フッ化アンモニウム	0.15	0.05	0.3	0.8	0.1	—	0.15	0.15	0.15	0.15	—
酸性フッ化 アンモニウム	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	0.5
DGME	32.0	—	—	—	—	—	32.0	—	32.0	32.0	32.0
DGBE	—	51.0	51.0	—	32.0	49.0	—	87.5	—	—	—
DPGME	—	—	—	51.0	—	—	—	—	—	—	—
DMAC	55.0	40.0	—	—	55.0	38.0	55.0	—	55.0	55.0	55.0
DMF	—	—	—	40.0	—	—	—	—	—	—	—
NMP	—	—	40.0	—	—	—	—	—	—	—	—
キシリトール	0.5	0.5	1.0	1.0	0.3	0.8	—	—	—	—	—
D-ソルビトール	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
蔗糖	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—
水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
pH	9.0	9.0	8.6	8.7	8.4	8.8	8.9	7.8	7.4	7.1	8.6

[0040] After the sample substrate was immersed at 23 degrees C for 5 minutes or 10 minutes into the remover of the examples 1-6 adjusted as mentioned above and the examples 1-5 of a comparison, ultrapure water performed the rinse and it dried with nitrogen gas. In this way, it evaluated about the resist residue in the sample substrate after the obtained processing, and the corroded condition of aluminum alloy wiring front face. Evaluation performed the sample substrate front face after processing by observing a scanning electron microscope (SEM). A result is shown in Table 2. In addition, the following valuation bases estimated resist residue detachability and anti-corrosiveness.

[0041] Resist residue desquamative state: O ... Resist residue has exfoliated completely.



\*\* ... A part of resist residue remains.

x ... The great portion of resist residue remained.

The corrosion-prevention effectiveness of aluminum alloy: O ... Corrosion was not accepted at all.

\*\* ... A part and corrosion were accepted.

x ... Intense corrosion was accepted.

[0042]

[Table 2]

	実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
浸漬時間（分）	5	5	10	5	5	5	5	5	5	5	5
レジスト残渣剥離状態	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	○
A 1 腐食状態	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	×

[0043] Moreover, from Table 2, although the remover constituent concerning the examples 1-5 of a comparison is excellent in the corrosion prevention effectiveness or resist residue detachability, it fully has neither of the effectiveness. On the other hand, it turns out that the remover constituent concerning examples 1-6 has the outstanding corrosion prevention effectiveness, and resist residue detachability is also maintained very good.

[0044]

[Effect of the Invention] According to the remover constituent for resist residue of this invention, resist residue can be exfoliated good, preventing the corrosion of wiring.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-270802  
(P2003-270802A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/304	6 4 7 A 5 F 0 4 6
21/304	6 4 7	21/30	5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-70158 (P2002-70158)

(22) 出願日 平成14年3月14日 (2002.3.14)

(71) 出願人 501119632  
イーケーシー・テクノロジー株式会社  
神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号  
R & D ビジネスパークビルD棟3階

(72) 発明者 鈴木 智子  
神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号  
R & D ビジネスパークビルD棟3階 イ  
ーケーシー・テクノロジー株式会社内

(74) 代理人 100092783  
弁理士 小林 浩 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト残渣用剥離剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 強固なレジスト残渣を低温、短時間で剥離できる強力な剥離力と、各種配線材料、絶縁膜等に対して強固なレジスト残渣を低温、短時間で剥離できる強力な剥離力と、各種配線材料、絶縁膜等に対して優れた防食性とを有する剥離剤組成物の提供。

【解決手段】 (a) 金属を含まない塩基とフッ化水素酸との塩、(b) 水溶性有機溶媒、(c) 糖アルコール、及び(d) 水、並びに任意に(e) フッ化水素酸を含有し、かつ水素イオン濃度(pH)が8超であることを特徴とするレジスト残渣用剥離剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 金属を含まない塩基とフッ化水素酸との塩、(b) 水溶性有機溶媒、(c) 糖アルコール、及び(d) 水を含有し、かつ水素イオン濃度(pH)が8超であることを特徴とするレジスト残渣用剥離剤組成物。

【請求項2】(a) 金属を含まない塩基とフッ化水素酸との塩、(b) 水溶性有機溶媒、(c) 糖アルコール、及び(d) 水、更に(e) フッ化水素酸を含有し、かつ水素イオン濃度(pH)が8超であることを特徴とするレジスト残渣用剥離剤組成物。

【請求項3】(a) 成分が0.001重量%~1重量%、(b) 成分が50重量%~98重量%、(c) 成分が0.01重量%~10重量%、残部が(d) 成分であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト残渣用剥離剤組成物。

【請求項4】(a) 成分が0.001重量%~1重量%、(b) 成分が50重量%~98重量%、(c) 成分が0.01重量%~10重量%、(e) 成分が0.001~1重量%、残部が(d) 成分であることを特徴とする請求項2に記載のレジスト残渣用剥離剤組成物。

【請求項5】(a) 成分が、フッ化アンモニウムであることを特徴とする請求項1~4に記載のレジスト残渣用剥離剤組成物。

【請求項6】(c) 成分が、キシリトールであることを特徴とする請求項1~5に記載のレジスト残渣用剥離剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はレジスト残渣用剥離剤組成物に関し、更に詳しくはICやLSI等の半導体素子、液晶表示装置中の半導体素子製造に好適に使用され、低温、短時間でレジスト残渣を剥離でき、且つ安全性が高く取扱が容易なレジスト残渣用剥離剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ICやLSI等の半導体素子、液晶表示装置中の半導体素子は、シリコン基板やガラス基板上にアルミニウム、アルミニウム合金等の導電性金属やSiO<sub>2</sub>等の絶縁膜を成膜し、さらにホトレジストを均一に塗布した後ホトリソ工程によりレジストパターンを形成し、該パターンをマスクとして前記の導電性金属や絶縁膜をドライエッチングした後、不要のレジストを除去して微細回路を形成する。

【0003】近年、集積回路の高集積化、高密度化に伴い、超微細化が要求されるようになり、高度なドライエッチングを行った後、不要のレジストをプラズマエッチングにより除去する。これらのドライエッチング、エッチングの処理により、パターンの側壁部、底辺部等にレジスト残渣が残存する。このレジスト残渣が、完全に剥

離、除去されないと歩留まり低下を招く等の問題を発生する。

【0004】上記のレジスト残渣を剥離、除去するための従来技術としては、フッ素系化合物をベースとした剥離剤(特開平7-201794号、特開平8-202052号、特開平11-271985号)、ヒドロキシルアミン含有アミン系剥離剤(米国特許5334332号)、第4級アンモニウム化合物をベースとする剥離剤(特開平7-247498号)等が挙げられる。しかしながら、これらの剥離剤ではレジスト残渣の剥離力が低い、或いは各種の配線材料、絶縁膜に対して腐食性がある等の種々の欠点が認められる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】一方、基板上の金属薄膜や周辺装置等の腐食防止効果を有するレジスト残渣用の剥離剤として、特開平9-197681号公報には、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、水溶性有機溶媒、水、並びに芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシ基含有有機化合物およびその無水物、トリアゾール化合物及び糖類から選ばれる少なくとも1種の防食剤を含有し、且つpHが5~8の範囲にある剥離剤組成物が開示されている。しかしながら、当該剥離剤組成物によれば、腐食防止効果はある程度認められるが、レジスト残渣の剥離力が極めて低く、当該剥離剤組成物は超微細なパターンには使用できないという問題がなお存在し、腐食防止効果のあるレジスト残渣用剥離剤組成物としては不十分なものであった。

【0006】このため、超微細化に対応可能な、すなわちレジスト残渣の剥離力が高く、各種配線材料、絶縁膜等を腐食しない高機能な剥離剤が求められている。

【0007】本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、超微細パターン化プロセスにおいて、より過酷な条件のドライエッチング、アッシングを行った基板に対して、レジスト変質層のような強固なレジスト残渣を低温、短時間で剥離できる強力な剥離力と、各種配線材料、絶縁膜等に対して優れた防食性とを有する剥離剤組成物を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来の剥離剤、特にフッ化水素酸を含有する剥離剤では強固なレジスト残渣を剥離しようとする配線材料や絶縁膜等の腐食が発生する問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、金属を含まない塩基とフッ化水素酸との塩、水溶性有機溶媒及び水を有する剥離剤組成物、あるいは金属を含まない塩基とフッ化水素酸との塩、水溶性有機溶媒、および水さらにフッ化水素酸を有する剥離剤組成物に防食材として糖アルコールを含有させ、かつ、剥離剤組成物のpHを8超とすることによって、上記課題を解決することを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明の第1態様では、(a) 金属

を含まない塩基とフッ化水素酸との塩、(b)水溶性有機溶媒、(c)糖アルコール、及び(d)水を含むし、かつ水素イオン濃度(pH)が8超であることを特徴とするレジスト残渣用剥離剤組成物が提供される。

【0010】本発明の第1態様において、(a)成分が0.001重量%~1重量%、(b)成分が50重量%~98重量%、(c)成分が0.01重量%~10重量%、残部が(d)成分であることが好ましい。

【0011】また、本発明の第2態様では、(a)金属を含まない塩基とフッ化水素酸との塩、(b)水溶性有機溶媒、(c)糖アルコール、及び(d)水、さらに(e)フッ化水素酸を含むし、かつ水素イオン濃度(pH)が8超であることを特徴とするレジスト残渣用剥離剤組成物が提供される。

【0012】本発明の第2態様において、(a)成分が0.001重量%~1重量%、(b)成分が50重量%~98重量%、(c)成分が0.01重量%~10重量%、(e)成分が0.001重量%~1重量%、残部が(d)成分であることが好ましい。

【0013】また、本発明の第1態様及び第2態様において、(a)成分が、フッ化アンモニウムであることが好ましい。また、本発明の第1態様及び第2態様において、(c)成分がキシリトールであることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0015】本発明の第1態様及び第2態様にかかるレジスト残渣用剥離剤組成物に用いられる(a)成分は、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩である。本発明の第1態様及び第2態様において、(a)成分として用いられる、金属を含まない塩基としては、第1級、第2級、又は第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、複素環式アミン等の有機アミン類、アンモニア、低級アルキル第4級アンモニウム塩基等が好ましく用いられる。

【0016】第1級脂肪族アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール等が挙げられる。第2級脂肪族アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等が挙げられる。第3級脂肪族アミンとしてはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等が挙げられる。

【0017】脂環式アミンとしては、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

【0018】複素環式アミンとしては、ピロール、ピロ

リジン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、オキサゾール、チアゾール等が挙げられる。

【0019】低級アルキル第4級アンモニウム塩基としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0020】本発明の第1態様及び第2態様にかかる剥離剤組成物の(a)成分において、金属を含まない塩基としては、汎用性、簡便性等の理由から、アンモニア、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を用いることが好ましく、アンモニアを用いることが更に好ましい。

【0021】本発明の第1態様及び第2態様において、上述の金属を含まない塩基とフッ化水素酸との塩としては、市販のフッ化アンモニウム或いはフッ化アンモニウムを含む水溶液が特に好ましく使用できる。

【0022】本発明の第1態様及び第2態様において、上記(a)成分の含有量は、0.001重量%~1重量%であることが好ましく、0.005重量%~0.5重量%であることが更に好ましい。(a)成分の含有量が0.001重量%未満では剥離剤組成物のレジスト残渣の剥離力が弱く、1重量%を超えると配線材料や絶縁膜に対して腐食性が強くなる傾向がある。

【0023】本発明の第2態様にかかるレジスト用剥離剤組成物は、(e)成分としてフッ化水素酸を含む。本発明の第2態様において、(e)成分であるフッ化水素酸の含有量は、0.001重量%~1重量%であることが好ましく、0.005重量%~0.5重量%であることが更に好ましい。(e)成分の含有量が0.001重量%未満では剥離剤組成物のレジスト残渣の剥離力が弱く、1重量%を超えると配線材料に対して腐食性が強くなる傾向がある。

【0024】また、本発明の第2態様にかかるレジスト残渣用剥離剤組成物において、上記(a)成分中のフッ化アンモニウムと(e)成分であるフッ化水素酸との混合物である酸性フッ化アンモニウムが特に好ましく使用される。

【0025】本発明の第1態様及び第2態様において用いられる水溶性有機溶媒の(b)成分としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド等のアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のピロリドン類、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類、テトラメチル尿素、テトラエチル尿素等のアルキル尿素類、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレン

グリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等の多価アルコール及びその誘導体、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\sigma$ -バレロラクトン等のラクトン類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル等のオキシカルボン酸誘導体、3-メチル-2-オキサゾリジノン、3-エチル-2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類等の水溶性有機溶媒が挙げられる。上記水溶性有機溶媒は、単独でも、また2種類以上を組み合わせても使用でき、レジスト残渣の剥離性向上には2種類以上の水溶性有機溶媒を使用することが望ましい。

【0026】本発明の第1態様及び第2態様において、上記(b)成分の含有量は50重量%~98重量%であることが好ましく、60重量%~95重量%であることが更に好ましい。上記範囲内であると、レジスト残渣のより優れた剥離性を得ることができる。

【0027】本発明の第1態様及び第2態様にかかるレジスト残渣用剥離剤組成物では、(c)成分として糖アルコールを用いる。本発明に用いられる糖アルコールはレジスト残渣の剥離性を低下させることなく、優れた防食性を得ることができる。この様な糖アルコールとしては、例えばトレイトール、エリトール、アドニトール、キシリトール、タリトール、イジトール及びズルシトールが挙げられる。本発明において(c)成分としては、防食性に優れていることから、キシリトールを用いることが更に好ましい。

【0028】本発明の第1態様及び第2態様において、上記(c)成分の含有量は、0.01重量%~10重量%であることが好ましく、0.05重量%~5重量%であることが更に好ましい。上記範囲内であれば、レジスト残渣の剥離性を低下させることなくより優れた防食性を得ることができる。

【0029】本発明の第1態様及び第2態様において、(d)成分として水を含む。本発明の第1態様においては、(a)成分、(b)成分及び(c)成分以外の残部が水であることが好ましい。また、本発明の第2態様においては、(a)成分、(b)成分(c)成分及び(e)成分以外の残部が水であることが好ましい。

【0030】本発明の第1態様及び第2態様にかかるレジスト残渣用剥離剤組成物の水素イオン濃度(pH)は8超であり、好ましくは8.5~10である。pHが8以下になると、レジスト残渣の剥離性が低下するため好ましくない。

【0031】なお、pHの調整は、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、クエン酸等の有機酸、アンモニア、有機アミン、低級アルキルアンモニウム塩基等のpH調整剤によって調整され、その添加量は、剥離剤組成物の組成によって適宜決定される。

【0032】また、本発明にかかるレジスト残渣用剥離剤組成物において、剥離剤組成物の濡れ性等を向上させ、さらに剥離性を向上させるために、界面活性剤を添加しても何ら差し支えなく、カチオン系、ノニオン系、アニオン系、フッ素系の何れの界面活性剤を使用することができる。

【0033】本発明にかかるレジスト残渣用剥離剤組成物の使用温度は、特に制限はなく、例えば常温で使用できる。また、剥離時間と剥離温度はレジスト残渣の状態と使用される材料等を勘案して適宜決定される。

【0034】本発明にかかるレジスト残渣用剥離剤組成物が使用される基板材料、基板上の配線及び絶縁膜等の材料としては、シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、アルミニウム、アルミニウム/銅、アルミニウム/シリコン/銅等のアルミニウム合金、チタン、窒化チタン、チタン/タングステン等のチタン合金、タングステン、タンタル、銅等の半導体材料、ガリウム/砒素、ガリウム/リン、インジウム/リン等の化合物半導体材料、更にa-シリコン、低温ポリシリコン等のLCD材料が挙げられる。

【0035】本発明にかかるレジスト残渣用剥離剤組成物によって、基板を処理した後は、水溶性有機溶媒、或いは水溶性有機溶媒と超純水との混合物を使用してリンス処理を行うことができ、または超純水のみでリンス処理を行っても良い。

【0036】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

【0037】サンプルの作製

図1に示すA1合金回路素子であるサンプル基板を作製した。まず、シリコン基板上1に、約500nmのシリコン酸化膜2を熱酸化により成膜した。続いてバリアメ

タルとして約20nmの窒化チタン(TiN)3、約500nmのAl合金(Al/Cu)配線4、更にその上にバリアメタルとして約100nmの窒化チタン5をマグネトロンスパッタ法により成膜した。続いてレジストをスピナーにより塗布し露光、現像によりレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとし下記の条件にてドライエッチングを行った。ドライエッチング条件はBCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>=100/150sccm, 1Pa, マイクロ波400mA, RF110W, ジャスト+40%オーバーエッチングで行った。次いでレジストパターンの残存分を、並行平板型RIE装置を用いて250℃で酸素プラズマアッシングを行った。アッシング後の基板には、図1に示すように、パターンの側壁や上部TiN上にレジスト残渣6が残存していた。 \*

\*【0038】下記の表1に従って、レジスト残渣用剥離剤組成物として、実施例1~6、及び比較例1~5を調整した。但し、表1中、DGMEはジエチレングリコールモノメチルエーテルを、DGBEはジエチレングリコールモノブチルエーテルを、DPGMEはジプロピレングリコールモノメチルエーテルを、DMACはジメチルアセトアミドを、DMFはジメチルホルムアミドを、NMPはN-メチル-2-ピロリドンを示す。なお、表1中、単位は重量%である。この他、表1中酸性フッ化アンモニウム0.5重量%は、フッ化アンモニウムを0.33重量%、フッ化水素酸0.17重量%を含むものである。

【0039】

【表1】

	実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
フッ化アンモニウム	0.15	0.05	0.3	0.8	0.1	—	0.15	0.15	0.15	0.15	—
酸性フッ化アンモニウム	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	0.5
DGME	32.0	—	—	—	—	—	32.0	—	32.0	32.0	32.0
DGBE	—	51.0	51.0	—	32.0	49.0	—	87.5	—	—	—
DPGME	—	—	—	51.0	—	—	—	—	—	—	—
DMAC	55.0	40.0	—	—	55.0	38.0	55.0	—	55.0	55.0	55.0
DMF	—	—	—	40.0	—	—	—	—	—	—	—
NMP	—	—	40.0	—	—	—	—	—	—	—	—
キシリトール	0.5	0.5	1.0	1.0	0.3	0.8	—	—	—	—	—
D-ソルビトール	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
蔗糖	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—
水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
pH	9.0	9.0	8.6	8.7	8.4	8.8	8.9	7.8	7.4	7.1	8.6

【0040】上記のように調整した実施例1~6、比較例1~5の剥離剤中に、23℃にて5分又は10分、サンプル基板を浸漬した後、超純水でリンスを行い、窒素ガスで乾燥した。こうして得られた処理後のサンプル基板中のレジスト残渣及びAl合金配線表面の腐食状態について評価した。評価は、処理後のサンプル基板表面を走査型電子顕微鏡(SEM)を観察することにより行った。結果を表2に示す。なお、レジスト残渣剥離性及び防食性については、以下の評価基準により評価した。

【0041】レジスト残渣剥離状態：

※○・・・レジスト残渣が完全に剥離されている。

△・・・レジスト残渣が一部残存している。

×・・・レジスト残渣の大部分が残存していた。

Al合金の腐食防止効果：

○・・・腐食が全く認められなかった。

△・・・一部、腐食が認められた。

×・・・激しい腐食が認められた。

【0042】

【表2】

	実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
浸 漬 時 間 ( 分 )	5	5	10	5	5	5	5	5	5	5	5
レジスト残渣剥離状態	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	○
A l 腐 食 状 態	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	×

【0043】また、表2から、比較例1～5にかかる剥離剤組成物は、腐食防止効果、レジスト残渣剥離性のいずれか一方のみ優れているものの、いずれの効果も充分に有するものではない。一方、実施例1～6にかかる剥離剤組成物は、優れた腐食防止効果を有し、且つレジスト残渣剥離性も極めて良好に維持していることがわかる。

【0044】

【発明の効果】本発明のレジスト残渣用剥離剤組成物によれば、配線の腐食を防止しながら、レジスト残渣を良好に剥離することができる。

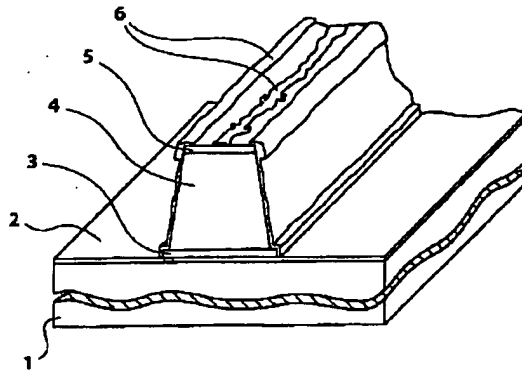
\*【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で使用されたレジスト残渣が残存しているAl合金回路素子の模式図である。

【符号の説明】

- 1 シリコン基板上
- 2 シリコン酸化膜
- 3 窒化チタン(TiN)
- 4 Al/Cu配線
- 5 窒化チタン(TiN)
- 6 レジスト残渣

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 平賀 敏隆

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

R&DビジネスパークビルD棟3階 イ

ーケーシー・テクノロジー株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA25 LA03

5F046 MA02